

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—180233

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月21日

B 01 J 20/26  
// A 41 B 13/02  
A 61 F 13/00  
C 02 F 11/14  
C 08 K 5/05  
C 08 L 101/08  
C 09 K 17/00

C A M

7203—4G  
7149—3B  
7033—4C  
7404—4D  
7342—4J  
6911—4J  
7003—4H

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 吸収剤

豊中市新千里西町2丁目9番11号

⑯ 特 願 昭57—63905

⑰ 発 明 者 入江好夫

⑱ 出 願 昭57(1982)4月19日

西宮市高座町12番10—704号

⑲ 発 明 者 椿本恒雄

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

豊中市新千里北町2丁目10番4号

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉑ 発 明 者 下村忠生

㉒ 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

吸 収 剤

2. 特許請求の範囲

- カルボキシル基を有する吸収性樹脂粉末に多価アルコールを、吸収性樹脂100重量部に対して多価アルコールを0.001～1.0重量部の割合で混合し、90℃以上の温度で熱処理して得られた吸収剤。
- カルボキシル基を有する吸収性樹脂が、アクリル酸1～50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩50～99モル%とからなるアクリル酸塩系単量体100重量部と架橋性単量体0～5重量部との単量体成分を20重量%以上の濃度で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体である特許請求の範囲外1項記載の吸収剤。
- 粉末が60メッシュを通過するものの割合

が70重量%以上の粉末である特許請求の範囲外1項記載の吸収剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸収剤に関するものである。更に詳しくは、水性物質と接した時に高度に水性物質を吸収し、しかも加圧下に於いても保水性の大きい吸収剤に関するものである。

従来、生理綿、紙おむつあるいはその他の体液を吸収する衛生材料に、一構成材料として吸収性樹脂を用いる試みがなされている。

この様な吸収性樹脂としては、たとえば、デンプン—アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン—アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル—アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によつて得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸中和物架橋体等が知られている。

ところが、これら従来の吸収性樹脂はいずれも綿状パルプや紙に比較して、吸収速度が遅いという致命的な欠陥を有している。そのために、たとえば紙おむつに従来の吸収性樹脂を組み込んだ場合、尿が排泄されたのちしばらくは紙おむつの吸収量が少ないために肌に尿がふれて不快感があり、サラツと乾いた状態になるのに時間を要しているのが現状である。そこで、吸収速度を速くするために種々の試みがなされている。

たとえば、表面積を大きくするために、粒径を下さくしたり、顆粒状にしたりあるいはリン片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に吸収性樹脂の粒径を小さくすると、尿に接した場合いわゆる「ママコ」になり、却つて吸収速度が遅くなる。吸収性樹脂を顆粒状に成型すると、顆粒状それ自体が一つの「ママコ」になり、却つて吸収速度が遅くなる現象がみられる。また、吸収性樹脂をリン片状にすると、吸収速度はかなり改善されるがなお不十分であり、しかもリン片状にするために工程面からの制約があるので、平衡

吸収量が小さいという欠点がある。さらに、リン片状では必然的にかさ高くなるので、運搬、貯蔵に大きな設備が必要となり、経済的でない。

本発明者らは、従来知られている吸収性樹脂の有している上記の如き問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、吸収性樹脂粉末に多価アルコールを混合・熱処理して得られた吸収剤が従来の吸収性樹脂の有する問題点を解決することを見出して本発明を完成するに至つた。

従つて、本発明の目的は、吸収速度が大きく、平衡吸収量も大きな吸収剤を提供することにある。

即ち、本発明の吸収剤はカルボキシル基を有する吸収性樹脂粉末に多価アルコールを、吸収性樹脂100重量部に対して多価アルコールを0.001~10重量部の割合で混合し、90℃以上の温度で熱処理して得られるものである。

本発明において用いられる吸収性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸収性樹脂としては、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン

-アクリル酸グラフト重合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等の1種又は2種以上を用いることができる。また、架橋構造を有していることが望ましいが、架橋構造を有していないものでも用いることができる。

このような吸収性樹脂の中で、本発明で好ましいものとしては、例えば次の①~⑤項の各項に示した吸収性樹脂を挙げることができる。

① アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩50~99モル%とからなるアクリル酸塩系単量体100重量部と架橋性単量体0~5重量部との単量体成分を20重量%以上の濃度で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体。

② 脂環族および/または脂肪族炭化水素溶媒中に

水溶性ラジカル重合開始剤および必要により架橋性単量体を含有するアクリル酸および/またはアクリル酸アルカリ金属塩の水溶液をHLB3~12の界面活性剤の存在下に分散懸濁重合させて得た吸収性樹脂。

③ ビニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体のケン化物。

④ デンプンおよび/またはセルロース、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する単量体、および必要により架橋性単量体を、水性媒体中で重合させ、必要によりさらに加水分解を行うことにより得られた吸収性樹脂。

⑤ α-オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系共重合体にアルカリ性物質を反応させ、必要により得られた反応生成物に多価エポキシ化合物を反応させて得られた吸収性樹脂。

吸収性樹脂の有するカルボキシ基の量については、カルボキシル基が存在すれば特に制限はないが、吸収性樹脂100g当りカルボキシル基が0.01当量以上存在することが好ましい。ポリアクリル酸部分中和物を例にとれば、未中和部分の割合が1~50モル%であることが好ましい。

本発明において用いられる吸収性樹脂粉末の形状は、例えば逆相懸濁重合で得られる球状、ドラム乾燥で得られるリン片状、樹脂塊を粉碎して得られる無定形状等のいずれでもよい。吸収性樹脂粉末の粒子の大きさは吸収速度の点からは小さいものが好ましく、60メッシュを通過するものの割合が70重量%以上であることが好ましい。

60メッシュを通過するものの割合が70重量%以下であると、吸収速度が小さくなる傾向がある。

本発明において使用される多価アルコールは、水酸基を1分子当り2個以上持つことが必要である。そのような多価アルコールの中でも特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリ

セリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびソルビトールからなる群から選ばれた1種又は2種以上が好ましい。

本発明に用いられる多価アルコールの使用量は吸収性樹脂100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部の範囲の割合である。この範囲内の量であれば吸収速度の大きな吸収剤が得られる。しかし、10重量部を超える量では不経済となるばかりか、吸収性樹脂の割合が少なくなるので吸収量が少なくなる。逆に0.001重量部未満の少ない量では熱処理に長時間を要しても吸収速度の改良が見られない。

本発明において、吸収性樹脂粉末と多価アルコールとの混合には、通常の混合機を用いることができる。例えば、V型混合機、リボン型混合機、

スクリー型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機等である。

吸収性樹脂粉末と多価アルコールとの混合物の熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、みぞ型かくはん乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、捏和乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機等である。熱処理温度は90℃以上、好ましくは120℃以上である。90℃未満では熱処理に長時間を要するので経済的でない。

混合及び熱処理に際して、混合機が加熱可能なものならば混合機で混合と熱処理を同時に行なつてもよい。また、熱処理機が攪拌可能なものならば、熱処理機で混合を行なうと同時に熱処理を行なつてもよい。

このようにして得られた本発明の吸収剤は、従来公知の吸収性樹脂に比較して優れた性能を有しているものである。すなわち、本発明の吸収剤は吸収性樹脂を多価アルコールと混合・熱処理という工業的に簡単な方法によつて得られるものであ

る。そして、従来公知の吸収性樹脂に比較してマコになりにくく大きな吸収速度を有している。また、吸湿時の粉体のケーキ化が起こりにくいという予期し得なかつた効果も有している。

本発明の吸収剤は、紙おむつ、生理綿等用の吸収剤として用いることができる他に、汚泥の凝固、建材の結露防止、農園芸用保水剤あるいは乾燥剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、%は重量%を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

#### 実施例 1

アクリル酸ナトリウム74.95モル%、アクリル酸25モル%及びトリメチロールプロパントリアクリレート0.05モル%からなるアクリル酸塩系単量体の43%水溶液4000部を、過硫酸アンモニウム0.6部及び亜硫酸水素ナトリウム0.2部を用いて窒素雰囲気中55~80℃で静置重合

し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を180℃の熱風乾燥器で乾燥後、振動式粉碎機で粉碎し、100メッシュ通過物(粉体A)及び60メッシュ通過物(粉体B)を各々分取した。

粉体A 100部にグリセリン0.3部を加えてスクリー型混合機により混合し、得られた混合物を円盤乾燥機により熱処理を行なつた。すなわち、220℃の熱媒で加熱した円盤上に上記混合物を厚さ1mmになるようにのせ、スクレーパーで攪拌しながら15分間加熱して吸収剤(1)を得た。同様にして粉体Bを熱処理して吸収剤(2)を得た。

得られた吸収剤のそれぞれ0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9%食塩水に浸漬し、30秒後および10分後の重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの吸収重量をブランクとし、次式に従つて吸収剤の影響倍率を算出した。

$$\text{影響倍率} = \frac{\text{吸収後の重量}(g) - \text{ブランク}(g)}{\text{粉体の重量}(g)}$$

### 実施例 3

トウモロコシデンブレン50部、水200部およびメタノール1000部を攪拌棒、窒素吹き込み管および温度計を備え付けた反応容器に仕込み、窒素気流下50℃で1時間攪拌したのち30℃に冷却し、25部のアクリル酸、75部のアクリル酸ソーダ、0.5部のメチレンビスアクリルアミド、重合触媒として0.1部の過硫酸アンモンおよび促進剤として0.1部の亜硫酸水素ナトリウムを添加し、60℃で4時間反応せしめたところ、白色懸濁液が得られた。

この白色懸濁液をろ過して得られた粉末を水-メタノール混合溶液(水対メタノールは重量比で2:10)で洗浄し、60℃、3時間減圧乾燥したのち粉碎し、さらに100メッシュ金網でふるい分けして100メッシュ通過物を得た(粉体C)。

粉体C 100部に、グリセリン1部を加え、回転円板型混合機により混合し、得られた混合物を流動層乾燥機中で200℃の熱風により10分間熱処理を行なつて吸収剤(3)を得た。吸収剤(3)につ

また、ママコ生成の有無を、水で湿らせた紙の上に少量の吸収剤をおとした時の様子を観察することにより行なつた。

才1表に結果を示すが、粉体AおよびBに比べ吸収剤(1)および(2)は吸収速度が著しく改善されている。

### 実施例 2

実施例1で得た粉体Aを用いて実施例1におけるグリセリンを以下に記す多価アルコールにかえた以外は実施例1と同様にして吸収剤(3)~(10)を得た。すなわち、ポリエチレングリコール300(吸収剤(3))、ポリエチレングリコール400(吸収剤(4))、ポリエチレングリコール600(吸収剤(5))、トリエタノールアミン(吸収剤(6))、ソルビタンモノラウレート(吸収剤(7))、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(吸収剤(8))、トリメチロールプロパン(吸収剤(9))、ソルビトール(吸収剤(10))をそれぞれ用いた。

吸収剤(3)~(10)について、実施例1と同様に評価した。結果を才1表に示す。

いて実施例1と同様に評価した。結果を才1表に示す。

### 実施例 4

酢酸ビニル60部とアクリル酸メチル40部からなる混合物に重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5部を加えこれを部分ケン化ポリビニルアルコール3部と食塩10部を含む水300部中に分散せしめ、65℃で6時間懸濁重合せしめたのち、ろ過、乾燥して共重合体を得た。得られた共重合体をケン化、洗滌、乾燥したものを粉碎、分級して、60メッシュを通過した粉体Dを得た。

粉体D 100部にトリメチロールプロパン1部を加え、ジャケットを熱媒で230℃に加熱したリボンブレンダーに投入し、15分間混合することにより、混合および熱処理を行ない吸収剤(4)を得た。吸収剤(4)について実施例1と同様に評価した。結果を才1表に示す。

### 実施例 5

反応器にn-ヘキサン300部をとり、ソルビ

タンモノステアレート 0.7 部を溶解した。次いでこの中にアクリル酸 30 部を水 40 部に溶解したのち 12.5 部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム 0.05 部を溶解したモノマー水溶液を加えて分散させ、窒素気流下 65℃ に保つて 5 時間重合を行なつた。重合終了後、減圧乾燥して粉体 E を得た。

粉体 E 100 部に、ポリエチレングリコール 300 を 1 部加え、V 型混合機により混合を行なつた。得られた混合物をベルトコンベヤーにりすくのせ、赤外線乾燥機中を通過させて熱処理を行ない、吸収剤 04 を得た。平均加熱時間は 4 分間で、乾燥機出口での材料温度は 230℃ であつた。

吸収剤 04 について実施例 1 と同様に評価した。結果を才 1 表に示す。

#### 実施例 6

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体 154 部、カセイソーダ 64 部および水 398 部を混合し、90℃ で 2 時間加熱攪拌して均一な水溶液を調整した。次いでこの水溶液にグリセリンジグリ

シジルエーテル 2.5 部を添加し、混合後バットへ流し込み、110℃ の熱風乾燥器中で架橋反応をおこさしめ、乾燥後粉碎、分級して 60 メッシュパスの粉体 F を得た。

220℃ の熱媒により加熱されたパドルドライヤーに粉体 F およびポリエチレングリコール 400 を、粉体 F 100 部に対してポリエチレングリコール 400 を 0.5 部の割合でそれぞれ定量的に連続供給して混合および熱処理を行ない、吸収剤 04 を得た。パドルドライヤー内の平均滞留時間は 10 分であつた。

吸収剤 04 について実施例 1 と同様に評価した。結果を才 1 表に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 において、アクリル酸塩系単量体水溶液にグリセリン 2 部を加える他は実施例 1 と同様にして重合、乾燥、粉碎を行なつた。得られた粉体の 100 メッシュ通過物を取り(粉体 G)ステンレス製皿にのせ、200℃ 熱風乾燥器中で 15 分間熱処理して比較吸収剤 (1) とした。

粉体 G および比較吸収剤 (1) について実施例 1 と同様にして評価した。結果を才 1 表に示す。

#### 比較例 2

実施例 1 で得られたゲル状含水重合体 3 角程度に細かく切つたものを 100 部とり、これにグリセリン 0.5 部を加え、よく混合した。この混合物を 180℃ 熱風乾燥器で乾燥したのち振動ミルで粉碎し、100 メッシュ金網でふるい分けして 100 メッシュ通過物を得た(粉体 H)。

粉体 H をそのままステンレス製皿にとり、200℃ 熱風乾燥器中で 15 分間熱処理して比較吸収剤 (2) とした。

粉体 H および比較吸収剤 (2) について実施例 1 と同様にして評価した。結果を才 1 表に示す。

才 1 表

		吸 収 倍 率		ママコ生 成の有無(注)
		30秒後	10分後	
実施例 1	粉体 A	4.1	6.0	×
	粉体 B	9.1	8.2	×
	吸収剤 (1)	5.0	6.7	◎
	吸収剤 (2)	6.2	7.0	◎
実施例 2	吸収剤 (3)	6.0	7.0	◎
	吸収剤 (4)	6.1	7.1	◎
	吸収剤 (5)	5.9	6.9	◎
	吸収剤 (6)	6.0	7.0	◎
	吸収剤 (7)	5.9	7.0	◎
	吸収剤 (8)	6.2	7.2	◎
	吸収剤 (9)	6.0	7.0	◎
	吸収剤 00	5.8	7.2	◎
実施例 3	粉体 C	2.5	3.5	×
	吸収剤 00	4.0	4.2	◎
実施例 4	粉体 D	2.8	4.8	×
	吸収剤 03	4.0	5.2	◎
実施例 5	粉体 E	2.5	3.8	×
	吸収剤 03	4.8	6.0	◎
実施例 6	粉体 F	2.3	3.3	×
	吸収剤 04	4.0	5.2	◎
比較例 1	粉体 G	3.3	4.5	×
	比較吸収剤 (1)	3.5	4.0	△
比較例 2	粉体 H	3.8	5.8	×
	比較吸収剤 (2)	4.2	5.4	△

(注) ◎: ママコができない。  
△: ママコになりにくい。  
×: ママコができる。

昭和58年3月27日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

才1表に示した結果からも明らかのように、本発明の吸収剤はママコにならず、且つ大きな吸収速度を有している。比較例1および2におけるように、多価アルコールを単量体水溶液に加えたりあるいは粉体粒子に比べて大きなゲル状含水重合体に加えても、逆効果になつたり効果が小さかつたりする。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社  
代 理 人 山 口 剛 男



## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第63905号

## 2. 発明の名称

吸 収 剤

## 3. 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
(462) 日本触媒化学工業株式会社  
代表取締役 石 川 三 郎

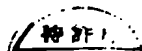
## 4. 代 理 人

〒-100

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

電話 03-502-1651



山 口 剛 男



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

## 6. 補正の内容

## (1) 第7頁第1行

「…… カルボキシ基……」を

「…… カルボキシル基……」と補正する。

## (2) 第18頁第1表中、実施例1の吸収剤(1)の行、

吸収倍率30秒後の値「50」を「62」と  
補正する。

## (3) 第18頁第1表中、実施例1の吸収剤(2)の行、

吸収倍率30秒後の値「62」を「50」と  
補正する。